Über den Einfluss intramolekularer Verhältnisse auf die Bildung von Stickstoffalkyloximidoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hugo Guntrum

aus Osthofen (Rheinhessen).

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1896.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1896.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

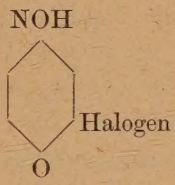
Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Meinen teueren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

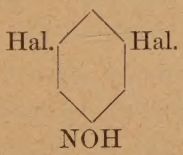
gewidmet.

Bei der Darstellung von Oximen aus substituierten Chinonen durch Fr. Kehrmann[1]) ergaben sich gewisse Regelmässigkeiten, die aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Stellung der Substituenten bedingt sind. So reagiert o-Monochlorchinon mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung unter Bildung eines leicht zersetzlichen Monoxims, während das Dioxim nur schwierig zu erhalten ist. Dem Monoxim kommt die Formel

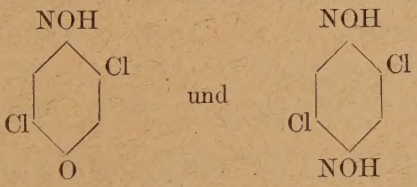


zu.

Die m-Dihalogenchinone bilden nur Monoxime, und zwar tritt nur das O-Atom in Reaktion, dessen beide Orthostellen durch H besetzt sind. Ihnen kommt also die Strukturformel



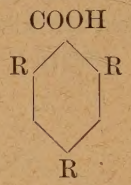
zu. p-Dihalogenchinone bilden Monoxime und Dioxime von der Formel



1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 335 ff.

Auch bei Chinonderivaten mit Alkylresten als Substituenten wiederholten sich diese Regelmässigkeiten, so dass Kehrmann der Natur der Substituenten weit weniger Einfluss zuschreibt, als ihrer Stellung im Ringe und die Besetzung der neben dem Chinonsauerstoff befindlichen Orthostellen durch Substituenten als Grund der Verhinderung der Oximbildung annimmt.

Ähnliche interessante Regelmässigkeiten konstatierte V. Meyer[1]) bei der Esterificierung substituierter aromatischer Säuren. Diejenigen substituierten Benzoesäuren, welche die Substituenten in der Mesitylenstellung (1, 3, 5) enthalten

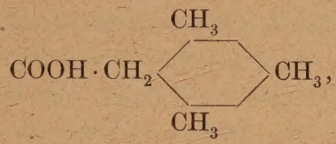


liefern beim Esterificieren mittelst Alkohol und Salzsäuregas in der Kälte keine Ester. Wohl aber sind die durch Einwirkung von Salzsäure nicht esterbildenden Säuren durch Behandlung ihrer Silbersalze mit Jodmethyl fast quantitativ esterificierbar. Die Ursache dieser Erscheinung führt V. Meyer auf eine stereochemische zurück.

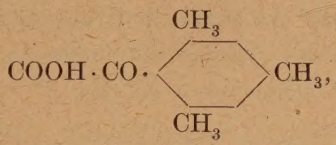
Das an das Carboxyl tretende Metallatom drängt die benachbarten, die Esterbildung erschwerenden Gruppen so weit aus ihrer Lage, dass sie nunmehr einen störenden Einfluss durch ihre Raumerfüllung nicht mehr zu üben vermögen. Beim Versuch jedoch, die freie Säure zu esterificieren, erschweren die dem COOH benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppen in solchem Masse, dass die

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, 510, 1580, 3146; XXVIII, 182, 1254.

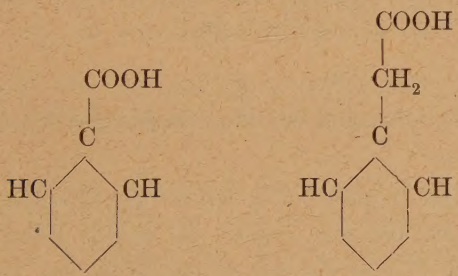
Esterbildung bei einer Reaktion, welche, wie diejenige mit Alkohol und Salzsäure, nur langsam vor sich geht, gänzlich ausbleibt. Begründet wird diese Hypothese durch die Esterificierung der Mesitylessigsäure



welche 96 % Ester lieferte, der Mesitylglyoxylsäure



welche über 96 % Ester lieferte u. a. Denn in den genannten Säuren ist die Carboxylgruppe durch ein dazwischen tretendes C-Atom der Nähe der benachbarten Substituenten entrückt, und infolgedessen muss die Verhinderung der Esterbildung verschwinden. Einer interessanten Folgerung V. Meyers möge hier noch Erwähnung geschehen: Vergleicht man die Formeln der Benzoesäure und der Phenylessigsäure



und giebt man zu, dass auch der Wasserstoff einen, wenn auch infolge seines kleinen Atomgewichtes nur geringen Einfluss auf die Esterificierung ausüben muss, so erkennt man, dass die Phenylessigsäure bei weitem leichter esteri-

ficierbar sein muss als die Benzöesäure. Denn bei jener ist die Carboxylgruppe gänzlich ausserhalb der Sphäre der hindernd wirkenden Atome, während sie sich bei der Benzöesäure innerhalb derselben befindet. Diese Voraussage ist durch den Versuch vollkommen bestätigt worden. Der Umstand nun, dass die beiden Methylenwasserstoffe der Phenylessigsäure keine hemmende Wirkung verraten, während sich eine solche bei den beiden Methinwasserstoffatomen der Benzöesäure zeigt, macht es wahrscheinlich, dass die beiden o-Wasserstoffatome der Benzöesäure dem Carboxyl räumlich näher stehen, als die Methylwasserstoffatome der Essigsäure und der übrigen aliphatischen Säuren.

Aus der erwähnten stereochemischen Hypothese ergab sich dann die weitere Betrachtung, dass die Alkyle, deren Eintritt in die Carboxylgruppe durch die Raumerfüllung zweier benachbarter Radikale erschwert wurde, wenn sie einmal gewaltsam eingeführt worden sind, wiederum durch die Nähe jener benachbarten Radikale vor weiteren Angriffen notwendig geschützt werden. In der That bewies auch V. Meyer die Richtigkeit dieses Satzes dadurch, dass er konstatierte, dass diejenigen Ester, welche sich schwer bilden, auch bei weitem schwerer verseifbar sind als die isomeren.

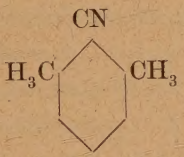
Die Gesetzmässigkeiten, die sich über den Einfluss der Natur der Substituenten auf die Esterbildung herausstellten, lauten:

Diejenigen Substituenten, welche die Esterbildung auch in der Wärme aufheben, haben bei weitem grössere Atomgewichte, als die, welche nur in der Kälte fast vollständig verhindernd wirken. So vermögen die Hydroxyl- und Methylgruppen als Substituenten in der Hitze die Esterbildung nur zu erschweren, nicht aber zu verhindern, während Cl, Br und NO_2 auch in der Hitze die Esterbildung vollständig

aufheben. Ob die Grösse der betr. Radikale allein hierbei eine Rolle spielt, und nicht auch noch andere Umstände, wie z. B. die Negativität eines Substituenten, über diese Fragen sind noch Untersuchungen im Gange.

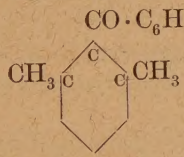
Auch mit monosubstituierten Benzöesäuren stellte V. Meyer Versuche an und kam zu dem Resultate, dass ein Substituent in O-Stellung die Esterificierung bei weitem mehr verzögert, als ein solcher in m- oder p-Stellung.

Gewisse Ähnlichkeit mit den von V. Meyer aufgefundenen Gesetzmässigkeiten zeigt die von Küster und Stallberg[1]) gemachte Beobachtung, dass substituierte Benzonitrile von der Formel



nicht verseifbar sind; jedoch wird diese Erscheinung durch den Eintritt einer Nitrogruppe aufgehoben.

Auch ist bereits konstatiert, dass Ketone von der Formel



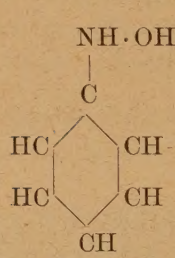
sich nicht in Oxime überführen lassen[2]).

Die nachstehende Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit Untersuchungen über das Verhalten substituierter aromatischer Aldehyde bei Kondensationsversuchen mit β-Phenylhydroxylamin und β-Benzylhydroxylamin und entspringt der voraussehenden Annahme, dass sich hierbei wohl

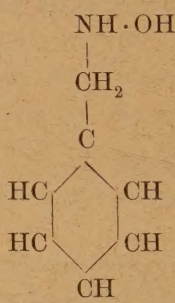
1) Annalen d. Chemie 278, 207.
2) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 2772.

ähnliche Regelmässigkeiten zeigen, wie bei der Esterbildung und den andern erwähnten Reaktionen. Um den Einfluss der Stellung des Substituenten zu erfahren, wurden Aldehyde mit demselben Substituenten nacheinander in o-, m- und p-Stellung angewandt. Und zwar wurden Versuche angestellt mit Aldehyden, welche die Hydroxylgruppe, die methylierte Hydroxylgruppe, Chlor, die Nitrogruppe, die Methyl- und Isopropylgruppen als Substituenten enthielten.

Es wurde versucht, sie einmal mit β-Phenylhydroxylamin zu kondensieren, sodann mit β-Benzylhydroxylamin. Denn analog der seiner stereochemischen Hypothese entsprechenden Erfahrung V. Meyers, dass die Phenylessigsäure bei weitem leichter esterificierbar ist als die Benzoesäure, war wohl anzunehmen, dass die beiden Orthowasserstoffe des Benzolkerns im Phenylhydroxylamin ihren Einfluss weit mehr zu äussern im stande sind als im Benzylhydroxylamin, da sie im letzteren durch die dazwischentretende CH_2-Gruppe von dem in Reaktion tretenden N-Atom getrennt sind, entsprechend den Formeln:



β-Phenylhydroxylamin.



β-Benzylhydroxylamin.

Das N-Atom im β-Benzylhydroxylamin wird also voraussichtlich leichter in Reaktion treten als dasjenige des β-Phenylhydroxylamins.

Umgekehrt wurde die bei der Kondensation in Betracht kommende Aldehydgruppe im substituierten Aldehyd selbst

aus der störenden Nähe des Substituenten durch dazwischengeschobene Radikale gerückt.

Ferner wurde die Verhinderung der Kondensation, die beim Versuch, den Orthochlorbenzaldoximphenyläther darzustellen, sich zeigte, beseitigt, indem das Chlor in die Meta- und Parastellung gerückt wurde, und hiermit die Orthostellung als die einflussreichste charakterisiert.

Schliesslich wurde versucht, Kondensationsprodukte von Aceton und Acetophenon mit Phenyl- und Benzylhydroxylamin darzustellen.

Die Darstellung des β-Phenylhydroxylamins geschah nach dem Verfahren von A. Wohl[1]) durch Reduktion von Nitrobenzol in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub bei Gegenwart von Chlorcalcium.

Das β-Benzylhydroxylamin wurde nach Behrend[2]) dargestellt als salzsaures Salz.

Versuche, Oxybenzaldehyde mit β-Phenylhydroxylamin zu kondensieren.

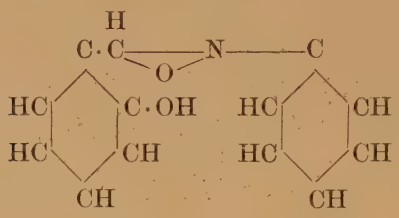
Kondensation des Salicyladehyds mit β-Phenylhydroxylamin.

2 gr Salicylaldehyd wurden mit 1,8 gr β-Phenylhydroxylamin in konc. alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein fester Körper aus, der zunächst auf dem Thonteller getrocknet wurde. Aus Benzol krystallisierte er in hellgelben Krystallwarzen, die in Äther, Alkohol und Benzol in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, 1432.
2) Annalen d. Chemie 257, 212 ff.

leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 116° besitzen. Dem Körper kommt die Formel zu:



N-Bestimmung.

0,2613 gr Substanz lieferten bei 730,5 mm Barometerstand und 15,5° 15 ccm N = 6,42 % N;
berechnet 6,57 % N.

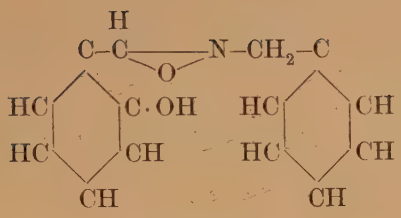
Molekulargewichtsbestimmung.

(Siedemethode.)

Aceton	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18,5 gr	0,089	0,2382 gr	241
18,5 gr	0,203	0,5452 gr	242
18,5 gr	0,313	0,7792 gr	225
		berechnet	213.

Kondensation des Salicylaldehyds mit β-Benzylhydroxylamin.

2 gr Salicylaldehyd wurden mit 2,8 gr salzs. β-Benzylhydroxylamin unter Zugabe der theoretischen Menge $NaHCO_3$ $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der heiss filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten ein fester Körper aus, der aus Benzol in blass gelblichen, strahlenförmig geordneten Nädelchen und dünnen Blättchen auskrystallisierte. Er ist in Äther, Alkohol und Benzol löslich, besitzt den Schmelzpunkt 101,5° und die Zusammensetzung



N-Bestimmung.

0,224 gr Substanz ergaben bei 739,5 mm Barometerstand und 16° 11,9 ccm N = 6,02 % N;
berechnet 6,16 % N.

Molekulargewichtsbestimmung.
(Siedemethode.)

Aceton	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18,5 gr	0,08	0,188 gr	212
18,5 gr	0,152	0,3651 gr	217
18,5 gr	0,285	0,5949 gr	208
		berechnet	227.

Kondensation des m-Oxybenzaldehyds mit β-Phenylhydroxylamin.

Die Darstellung des m-Oxybenzaldehyds geschah nach Tiemann und Ludwig[1]) durch Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mittelst Zinnchlorür und HCl, Diazotieren des entstandenen m-Amidobenzaldehyds und Zersetzen der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser.

1 gr m-Oxybenzaldehyd wurde mit 0,9 gr β-Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die Kondensation erfolgte schon in der Kälte, indem sich ein fester Körper von grauweisser Farbe ausschied, der auch

1) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2045.

in siedendem Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig nur wenig löslich ist und den Schmelzpunkt 215° besitzt.

N-Bestimmung.

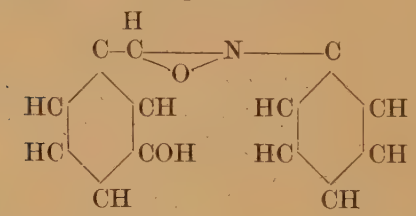
0,094 gr Substanz ergaben bei 747 mm Barometerstand und 6,5° 5,05 ccm N = 6,42 % N;
berechnet 6,57 % N.

Molekulargewichtsbestimmung.
(Gefriermethode.)

Als Lösungsmittel wurde Phenol benutzt.

Phenol	Erniedrigung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
20,3 gr	0,06	0,0366 gr	210
20,3 gr	0,23	0,1761 gr	264
			berechnet 213.

Die Formel des Körpers lautet:



Kondensation des p-Oxybenzaldehyds mit Phenylhydroxylamin.

Dieses Kondensationsprodukt wurde im hiesigen Laboratorium [1]) bereits dargestellt und in schwach gelben, bei 213° schmelzenden Nadeln erhalten, die in heissem Alkohol fast unlöslich, in Aceton leicht löslich sind.

1) Schöttler, Dissertation W.-S. 95/96.

Kondensation des Methylsalicylaldehyds mit Phenylhydroxylamin.

Der Methylsalicylaldehyd wurde dargestellt nach dem Verfahren von Voswinkel[1]) aus Salicylaldehyd mittelst Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 6—8stündigem Kochen am Rückflusskühler. Der Methylalkohol wurde abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Äther aufgenommen.

Nun wurde die ätherische Lösung verschiedene Male mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers mittelst des Gebläses hinterblieb der Methylsalicylaldehyd in derben weissen Krystallen.

Der Methylsalicylaldehyd wurde mit Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein Öl, das nicht fest wurde. Seine ätherische Lösung wurde nun mit Natriumbisulfitlösung gut durchschüttelt. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 fiel aus der Bisulfitlösung ein Öl aus, dessen Identität mit Methylsalicylaldehyd durch Überführen in das Oxim mittelst salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung nachgewiesen wurde. Schmelzpunkt des Oxims 92°.

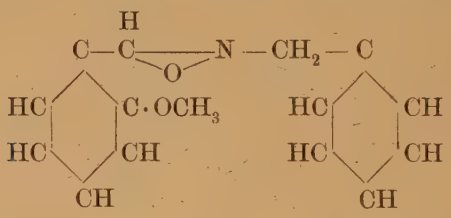
Kondensation des Methylsalicylaldehyds mit Benzylhydroxylamin.

Wie eben erwähnt, geht der Methylsalicylaldehyd mit Phenylhydroxylamin keine Kondensation ein. Mit Benzylhydroxylamin lässt er sich kondensieren; die das N-Atom vom Benzolkern trennende CH_2-Gruppe scheint also die Reaktion zu ermöglichen.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2024.

4 gr Methylsalicylaldehyd wurden mit 4,8 gr salzsaurem Benzylhydroxylamin unter Zusatz von $NaHCO_3$ zur Abstumpfung der HCl $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad in alkoholischer Lösung erwärmt. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich ein Öl ausschied, das in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde mit Na_2SO_4 sicc. getrocknet und abgedunstet, wobei das Öl hinterblieb, welches, ohne fest zu werden, 3 Stunden stand. Erst beim Reiben mit dem Glasstab wurde das Öl fest. Aus Benzol + Petroläther krystallisierte der Methylsalicylbenzylstickstoffäther in sehr schönen, derben, weissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83°, die in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Die durch Analyse bestätigte Formel lautet wohl:



N-Bestimmung.

0,5207 gr Substanz ergaben bei 742 mm Barometerstand und 19° 27,4 ccm Stickstoff = 5,90% N;
berechnet 5,81% N.

Molekulargewichtsbestimmung.
(Gefrierpunktsmethode.)

Eisessig	Erniedrigung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18,7 gr	0,090	0,1061	245,70
18,7 gr	0,196	0,2192	233
18,7 gr	0,243	0,2661	228
		berechnet	241.

Versuche, Monochlorbenzaldehyde mit Phenylhydroxylamin und Benzylhydroxylamin zu kondensieren.

Versuch der Darstellung des o-Chlorbenzphenylstickstoffäthers.

Die Darstellung des o-Chlorbenzaldehyd geschah nach dem Etardschen Verfahren aus o-Chlortoluol mittelst Überführung in die Chromylchloriddoppelverbindung

$$C_6H_4Cl \cdot CH_3(CrO_2Cl_2)_2$$

und Zersetzen derselben durch Eintragen in Wasser nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4Cl \cdot CH_3(CrO_2Cl_2)_2 + 3\,H_2O = 3\,C_6H_4Cl \cdot CHO + 2\,Cr_2Cl_6 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2O.$$

o-Chlortoluol seinerseits stellte ich dar nach dem Verfahren von Gattermann[1]) aus Toluidin durch Überführen in die Diazoverbindung und Zersetzen derselben mittelst CuPulver in salzsaurer Lösung.

Da nach $^1/_2$ stündigen Kochen molekularer Mengen o-Chlorbenzaldehyd und Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung nach Verdunsten des Alkohols nur ein Öl hinterblieb, welches nicht fest zu bringen war, wurde dasselbe mit Bisulfitlösung behandelt, aus der sich beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 wieder das Öl abschied, das am CuDraht die charakteristische Grünfärbung der Flamme gab, also unveränderter Aldehyd war. Dies Öl ging auch mit $NH_2OH \cdot HCl$ und NaOH in Lösung und es entstand beim Einleiten von CO_2 ein Niederschlag, der jedoch als Oxim des o-Chlorbenzaldehyds wegen zu geringer Menge nicht identifiziert werden konnte.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, I, 1220.

Darstellung des o-Chlorbenzbenzylstickstoffäthers.

Molekulare Mengen o-Chlorbenzaldehyds und HCl-sauren β-Benzylhydroxylamins wurden unter Zugabe von $NaHCO_3$ in alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag mit Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des getrockneten Äthers wurde durch Behandeln des zurückbleibenden Öles mit Petroläther ein fester Körper erhalten, der aus heissem Petroläther umkrystallisiert den Schmelzpunkt 83° zeigte.

N-Bestimmung.

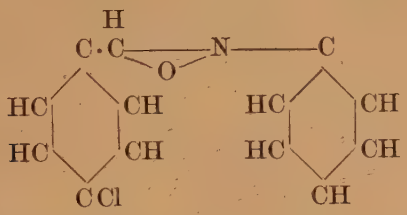
0,1718 gr Substanz ergaben bei 743 mm Barometerstand und 24° 9,5 ccm N = 6,05 % N;
berechnet 5,70 % N.

Darstellung des p-Chlorbenzaldoximphenyläthers.

Der p.-Chlorbenzaldehyd wurde ebenfalls nach der Etard'schen Reaktion dargestellt aus p.-Chlortoluol, das ich nach dem Gattermann'schen Verfahren aus p-Toluidin durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Behandeln mit feuchtem CuPulver erhielt. Nach Eintragen der Chromylchloridlösung in die p-Chlortoluollösung liess ich einige Tage stehen, nach welcher Zeit sich die Doppelverbindung abgeschieden hatte, filfrierte, trocknete auf dem Wasserbad und mit der Saugpumpe und versetzte dann mit Wasser unter Schütteln mit Äther, aus dem der p-Chlorbenzaldehyd in sehr schönen, langen, weissen Nadeln auskrystallisierte. —

1,2 gr Aldehyd und 0,9 gr Phenylhydroxylamin wurden in alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Versetzen mit Wasser fiel ein weisser fester Niederschlag aus. Zuerst aus Äther, dann aus Alkohol

umkrystallisiert: Seidenglänzender, weisser Körper, schuppig krystallinischer Natur vom Smp. 152—3° und der Formel



Löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

N-Bestimmung.

0,11115 gr Substanz ergaben bei 739 mm Barometerstand und 14,5° 6 ccm N = 6,15 % N;
berechnet 6,05 % N.

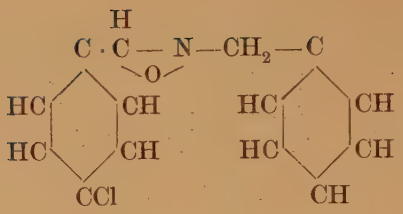
Molkulargewichtsbestimmung.
(Siedmethode).

Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18,7 gr	0,065	0,1048 gr	227
18,7 gr	0,140	0,2302 gr	231
18,7 gr	0,225	0,352 gr	220
		berechnet	231.

Darstellung des p-Chlorbenzbenzylstickstoffäthers.

Unter denselben Bedingungen bei Zusatz von $NaHCO_3$ zur Abstumpfung der HCl des salzs. Benzylhydroxylamins fiel beim Versetzen mit Wasser ebenfalls sofort ein fester weisser Körper aus, der aus Benzol in besonders langen Nadeln und Blättern auskrystallisierte vom Smp. 119,5°.

Der Körper ist in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich und besitzt die Formel:



N-Bestimmung.

0,1047 gr Substanz ergaben bei 733,5 mm Barometerstand und 18° 5,5 ccm N = 5,85 % N;
berechnet 5,70 % N.

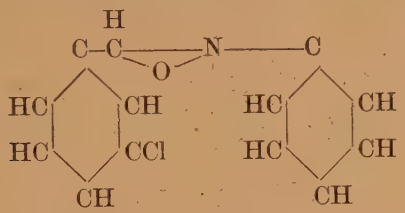
Molekulargewichtsbestimmung.
(Siedemethode.)

Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
20,8 gr	0,048	0,1026 gr	266
20,8 gr	0,141	0,2583 gr	233
20,8 gr	0,186	0,351 gr	239
			berechnet 245.

Darstellung des m-Chlorbenzphenylstickstoffäthers.

Die Darstellung des m-Chlorbenzaldehyds selbst geschah folgendermassen: m-Nitrobenzaldehyd wurde mittelst salzsaurer Zinnchlorürlösung reduciert, der m-Amidobenzaldehyd diazotiert und diese Diazoverbindung nach dem Sandmeyer'schen Verfahren durch Eintragen in eine salzsaure Kupferchlorürlösung in m-Chlorbenzaldehyd übergeführt. Nach dem Übertreiben mit Wasserdämpfen nahm ich das dabei übergehende Öl mit Äther auf, schüttelte die ätherische Lösung mit verdünnten KOH, trocknete mittelst Na_2SO_4 sicc. und verdampfte den Äther. Der ölige Rückstand erstarrte in einer Kältemischung zu einem weissen, krystallinischen

Körper. — Das Kondensationsprodukt des m-Chlorbenzaldehyds mit Phenylhydroxylamin,



krystallisiert aus Äther in sternförmig geordneten, gelblich weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 109°, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind.

Seine Darstellung geschah analog den Darstellungsweisen der bereits angeführten Kondensationsprodukte.

N-Bestimmung.

0,107 gr Substanz lieferten bei 11,5° und 722 mm Barometerstand 5,95 ccm N = 6,29% N;
berechnet 6,05 N.

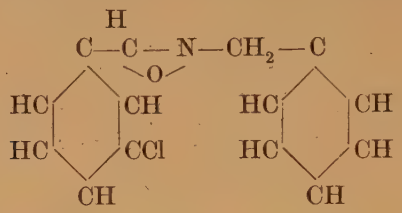
Molekulargewichtsbestimmung.
(Siedemethode).

Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
1,85 gr	0,069	0,1075 gr	222
18,5 gr	0,144	0,2215 gr	219
			berechnet 231.

Darstellung des m-Chlorbenzbenzylstickstoffäthers.

Dieselbe erfolgte durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen molekularer Mengen m-Chlorbenzaldehyds und salzsauren Benzylhydroxylamins unter Zusatz von Na HCO_3 in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad. Das Kondensationsprodukt wurde umkrystallisiert aus Äther, dann aus Alkohol: Stern-

förmig geordnete, schwach grünliche, sammetweiche Nädelchen vom Schmelzpunkt 67° und der Zusammensetzung:



die in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht löslich sind.

N-Bestimmung.

0,1744 gr Substanz ergaben bei 11° und 725 mm Barometerstand 9,3 ccm N = 6,06 %;
berechnet 5,70 %.

Molekulargewichtsbestimmung.

(Siedemethode.)

Aceton	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
17 gr	0,034	0,0945 gr	273
17 gr	0,101	0,2915 gr	282

Berechnetes Molekulargewicht 245,50.

Versuche, Mononitrobenzaldehyde mit β-Benzylhydroxylamin zu kondensieren.

Die Darstellung des Orthonitrobenzaldoximphenyläthers ist im hiesigen Laboratorium bereits ausgeführt[1]).

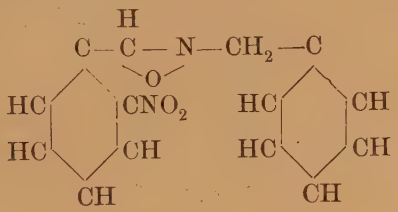
Dieses Kondensationprodukt wurde erhalten in gelben Nadeln, die in heissem absoluten Alkohol und in Benzol leicht löslich sind, während sie sich in Äther nur wenig, in Petroläther und gewöhnlichem Alkohol gar nicht lösen. Schmelzpunkt 94°.

---

[1]) Schöttler, Dissertation W.-S. 95, 96, S. 26.

Kondensation des o-Nitrobenzaldehyds mit β-Benzylhydroxylamin.

Es wurden molekulare Mengen in conc. alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von viel Wasser fiel ein fester Körper aus, der aus Benzol in hellgelben, büschelförmig geordneten Nadeln auskrystallisierte, die in heissem Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt ist 121,5° und die durch Analyse bestätigte Formel



Stickstoffbestimmung.

0,146 gr Substanz ergaben bei 731 mm Barometerstand und 13° 14 ccm N = 10,89% N;
berechnet 10,93% N.

Molekulargewichtsbestimmung.
(Siedemethode.)

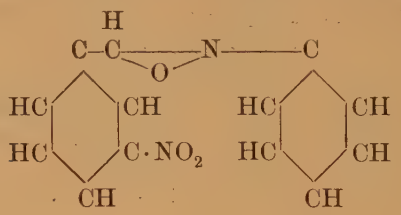
Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
20 gr	0,114	0,2079 gr	240
20 gr	0,215	0,4013 gr	246
20 gr	0,285	0,580 gr	268
			berechnet 256.

Kondensation des m-Nitrobenzaldehyds mit β-Phenylhydroxylamin.

Der m-Nitrobenzaldehyd wurde dargestellt nach dem Verfahren von Friedländer, Henriques[1]) durch Ein-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV. 2802.

tragen von Bittermandelöl in eine Lösung von Salpeter in Schwefelsäure. — Beim Zusammenbringen des m-Nitrobenzaldehyds mit der alhoholischen Lösung des Phenylhydroxylamins erfolgte sofort eine Reaktion, indem sich das Kondensationsprodukt in festem Zustande ausschied. Es wurde aus heissem Benzol dann Alkohol umkrystallisiert: Hellgelbe, sternförmig geordnete Nadeln, die in kaltem Alkohol, Äther, Benzol etwas, in den heissen Lösungsmitteln leichter löslich sind, vom Schmelzpunkt 150° und der Konstitution



N-Bestimmung.

0,13245 gr Substanz ergaben bei 738 mm Barometerstand und 13° 13,3 ccm N = 11,54 % N;
berechnet 11,57 N.

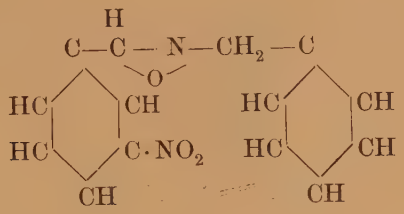
Molekulargewichtsbestimmung.
(Siedemethode.)

Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
20,5 gr	0,107	0,168 gr	201
20,5 gr	0,125	0,2155 gr	222
20,5 gr	0,087	0,167 gr	246
		berechnet	242.

Kondensation des m-Nitrobenzaldehyds mit β-Benzylhydroxylamin.

Dieselbe erfolgte ebenso glatt, wie die letzte Reaktion. Auch hier schied sich sofort beim Zusammenbringen der

Reagentien der m-Nitrobenzaldoximbenzyläther aus, der aus Benzol in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 148° krystallisierte. Der Körper ist in Äther etwas löslich, leichter in Alkohol, Eisessig und heissem Benzol und besitzt die Formel:



N-Bestimmung.

0,0945 gr Substanz ergaben bei 737 mm Barometerstand und 10° 8,8 ccm N = 10,81 % N;
berechnet 10,93 % N.

Molekulargewichtsbestimmung.

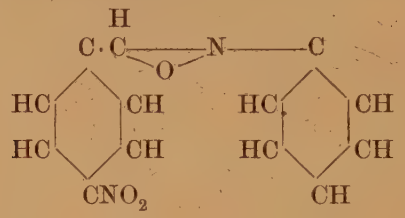
(Siedemethode.)

Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
21 gr	0,077	0,1549 gr	249
21 gr	0,149	0,2977 gr	254
21 gr	0,227	0,4941 gr	269
		berechnet	256.

Kondensation des p-Nitrobenzaldehyds mit β-Phenylhydroxylamin.

Es schied sich schon in der Kälte in conc. alkoholischer Lösung des Phenylhydroxylamins beim Zufügen des Aldehyds das Kondensationsprodukt aus. Dasselbe wurde aus Benzol umkrystallisiert: Büschelförmig geordnete Nadeln und Blättchen, von blassgelber Farbe, leicht in heissem Alkohol und Äther,

sehr leicht in siedendem Benzol löslich, vom Schmelzpunkt 182° und der Zusammensetzung:



N-Bestimmung.

0,1037 gr Substanz ergaben bei 737 mm und 14° 10,5 ccm N = 11,54 % N; berechnet 11,57 % N.

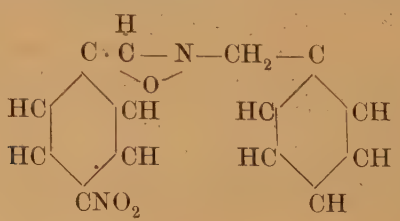
Molekulargewichtsbestimmung.
(Siedemethode.)

Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18,5 gr	0,144	0,2478	245
18,5 gr	0,217	0,3876	254

Berechnetes Molekulargewicht 242.

Kondensatien des p-Nitrobenzaldehyds mit β-Benzylhydroxylamin.

Molekulare Mengen in conc. alkoholischer Lösung zusammengebracht vereinigen sich glatt und bilden ein Produkt, das zuerst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisiert, in hellgelben, büschelförmig geordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 118,5° erhalten wurde, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind. Die Formel lautet:



N-Bestimmung.

0,16165 gr Substanz ergeben bei 739 mm Barometerstand und 16° 15,6 ccm N = 10,94% N;
berechnet 10,93% N.

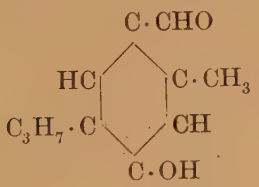
Molekulargewichtsbestimmung.

(Siedemethode.)

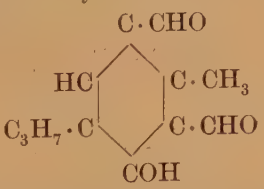
Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18,5 gr	0,135	0,241 gr	255
18,5 gr	0,203	0,3628 gr	254,50

Berechnetes Molekulargewicht 256.

Darstellung des Thymotinaldehyds.



Dieselbe geschah nach Kobek[1]) aus Thymol, Chloroform und Natronlauge durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler, bei welchem Verfahren als Nebenprodukt noch der Thymodialdehyd



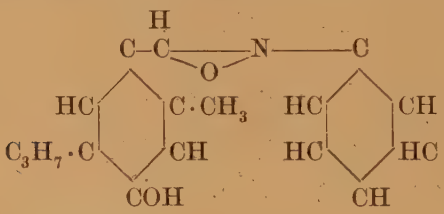
entsteht; jedoch erhielt ich von dem letzteren so geringe Ausbeute, dass ich ihn nicht zu Kondensationsversuchen verwenden konnte.

1) Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2097.

Kondensation des Thymotinaldehyds mit β-Phenylhydroxylamin.

Nach $^1/_2$ stündigem Kochen auf dem Wasserbad in alkoholischer Lösung hinterblieb nach Versetzen mit Wasser, Aufnehmen mit Äther und Verdunsten desselben, ein dunkel gefärbtes Öl, das erst im Vacuum fest wurde.

Der Körper wurde mit Petroläther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 206°, von hellgelber Farbe, in büschelförmig geordneten Nadeln und in Blättchen krystallisierend. Am leichtesten ist das Produkt in heissem Alkohol löslich, schwerer in heissem Äther und Benzol. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



N-Bestimmung.

0,315 gr Substanz ergaben bei 734 mm Barometerstand und 14° 14,6 ccm N = 5,26 % N;
berechnet 5,20 % N.

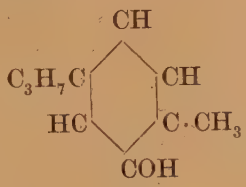
Molekulargewichtsbestimmung.
(Siedemethode.)

Aceton	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18 gr	0,119	0,3765	293
18 gr	0,167	0,5175	287

Berechnetes Molekulargewicht 269.

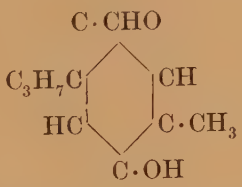
Darstellung des p-Carvacrotinaldehyds.

Auch den Carvacrotinaldehyd stellte ich nach dem von K. Reimer uud F. Tiemann[1]) entdeckten Verfahren dar, wonach die Phenole bei Behandlung mit Chloroform und concentrierten Akalilaugen Oxyaldehyde geben. Der Carvacrotinaldehyd ist zuerst von S. Lustig[2]) nach dieser Reaktion aus Carvacrol



erhalten worden.

Ihm kommt die Formel zu



Kondensation des Carvacrotinaldehyds mit β-Phenylhydroxylamin.

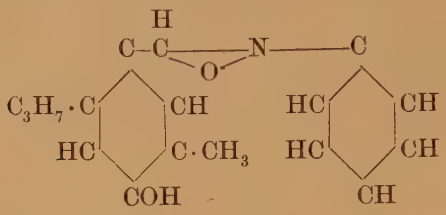
2 gr Aldehyd wurden mit 1,25 gr Phenylhydroxylamin $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt,

Sodann wurde mit Wasser gefällt, mit Äther aufgenommen und letzterer abgedampft. Nach einiger Zeit erst erfolgte in dem öligen Rückstand Krystallbildung. Aus Alkohol und Petroläther krystallisierte der Körper in seiden-

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. IX, 824.
2) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 14.

glänzenden, weichen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 140° und der Zusammensetzung:



Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton.

N-Bestimmung.

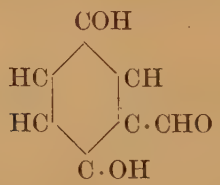
0,14225 gr Substanz ergaben bei 737 mm Barometerstand und 18° 7 ccm N = 5,50 % N;
berechnet 5,20 % N.

Molekulargewichtsbestimmung.
(Siedemethode).

Aceton	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
15 gr	0,035	0,0849	270
15 gr	0,086	0,2070	268

berechnetes Molekulargewicht 269.
k für Aceton = 16,7.

Darstellung des Gentisinaldehyds.



Ich erhielt denselben nach der Vorschrift von Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller[1]) durch Erhitzen von

1) Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 1986.

Hydrochinon mit Chloroform und Natronlauge, konnte jedoch selbst bei wiederholter Darstellung nur ganz geringe Ausbeute erhalten.

Der Gentisinaldehyd lässt sich sowohl mit Phenylhydroxylamin als auch mit Benzylhydroxylamin kondensieren, die nähere Untersuchung, dieser Produkte musste jedoch wegen mangelnder Substanz unterbleiben.

Wie bereits erwähnt geht der Methylsalicylaldehyd mit Phenylhydroxylamin keine Kondensation ein. Mit Benzylhydroxylamin reagiert der Methylsalicylaldehyd, und ist daher offenbar der, den Benzolkern zurückdrängenden CH_2-Gruppe das Zustandekommen der Kondensation zuzuschreiben.

Auf der anderen Seite konnte man annehmen, dass bei einer räumlichen Trennung, der Aldehydgruppe CHO von der methylierten Oxygruppe OCH_3 durch Dazwischenschieben anderer Radikale die Verhinderung der Reaktion wegfällt.

Zu diesem Zwecke wurde versucht, den Methylcumaraldehyd [1])

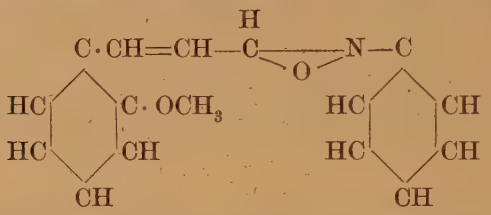
$C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CHO$ mit Phenylhydroxylamin (und Benzylhydroxylamin) zu kondensieren.

Kondensation des Methylcumaraldehyds mit Phenylhydroxylamin.

2 gr Methylcumaraldehyd wurden mit 1,35 gr Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein Öl ab, das beim Schütteln mit Äther zunächst in

1) Derselbe war von Herrn Dr. Bertram (Schimmel u. Co., Leipzig) Herrn Prof. Dr. Beckmann in liebenswürdigster Weise überlassen worden.

denselben überging, um dann sofort in hellgelben Nädelchen auszukrystallisieren. Der Körper, dem wohl die Formel



zukommt, löst sich etwas in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und wurde aus Äther umkrystallisiert. Er besitzt den Schmelzpunkt 114° und hat die bemerkenswerte Eigenschaft, sich im Sonnenlichte unter Braunfärbung zu zersetzen.

N-Bestimmung.

0,127 gr Substanz lieferten bei 11° und 755 mm Barometerstand 6,05 ccm N = 5,64 % N;
berechnet 5,53 % N.

Molekulargewichtsbestimmung.

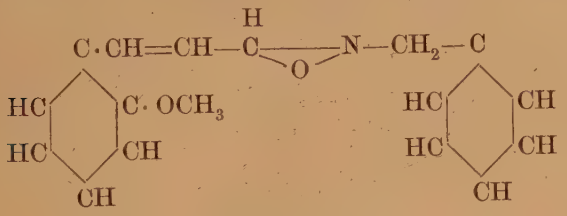
(Siedemethode.)

Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18,5 gr	0,064	0,1065 gr	238
18,5 gr	0,115	0,217 gr	268
18,5 gr	0,160	0,319 gr	280
		berechnet	253.

Kondensation des Methylcumaraldehyds mit Benzylhydroxylamin.

1 gr Methylcumaraldehyd wurde mit 1 gr salzs. Benzylhydroxylamin unter Zusatz von $NaHCO_3$ zur Abstumpfung der HCl $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung auf Siedetemperatur gehalten. Dann wurde das Filtrat abgedunstet, worauf das Kondensationsprodukt in schwach gelblichen, zu Sternen geordneten Nädelchen

vom Schmelzpunkt 92° auskrystallisierte. Der Körper ist in Äther schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslich und besitzt die durch die Analyse bestätigte Formel:



N-Bestimmung.

0,084 gr Substanz lieferten bei 12° und 755 mm Barometerstand 3,75 ccm N = 5,26 % N;
berechnet 5,24 % N.

Molekulargewichtsbestimmung.

(Siedemethode.)

Benzol	Erhöhung	Substanz	gef. Mol.-Gew.
18 gr	0,047	0,0854 gr	262
18 gr	0,085	0,1759 gr	299

Berechnetes Molekulargewicht 267.

Versuch, β-Phenylhydroxylamin mit Aceton zu kondensieren.

1,5 gr Phenyhydroxylamin und 0,8 gr Aceton wurden 35 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die ölige Flüssigkeit blieb einige Zeit ohne fest zu werden stehen. Ich versetzte sodann mit Wasser, nahm das sich abscheidende Öl mit Äther auf, trocknete denselben und dunstete ab: Öliger Rückstand, der beim Reiben mit dem Glasstab fest wurde. Das feste Produkt wurde zunächst aus Äther, dann aus Benzol umkrystallisiert, aus welchem es in weichen,

seidenglänzenden, weissen Nadeln, die in ihrem Aussehen völlig Phenylhydroxylamin glichen, erhalten wurde. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab 81,5° und änderte sich der Schmelzpunkt nicht beim Zusammenschmelzen mit reinem Phenylhydroxylamin, dessen Schmelzpunkt bei 81—82° liegt. Die Kondensation hatte also nicht stattgefunden, da das unveränderte β-Phenylhydroxylamin wiedererhalten wurde.

Versuch, β-Benzylhydroxylamin mit Aceton zu kondensieren.

2 gr Aceton wurden mit 6 gr HCl saurem Benzylhydroxylamin unter Zusatz von $NaHCO_3$ $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser entstand im Filtrat ein weisser Niederschlag, der mit Äther aufgenommen wurde. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein Öl, aus dem durch Reiben mit dem Glasstab und auf Zusatz von etwas Alkohol ein festes Produkt in ganz minimaler Menge erhalten wurde. Aus siedendem Alkohol krystallisierte das Produkt in weissen büschelförmig geordneten Nädelchen vom Schmelzpunkt 120°. Mit β-Dibenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 123° zusammengeschmolzen, ergab sich der Schmelzpunkt 119—120°. Beim Einleiten gasförmiger HCl in seine ätherische Lösung fiel das farblose Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 179° aus (ohne umkrystallisiert zu sein). Das feste Produkt und infolgedessen sein Chlorhydrat war leider in so geringer Menge erhalten worden, dass es zum weiteren Reinigen und zur Analyse nicht ausreichte. Ich glaube aber aus dem Angeführten als ziemlich sicher annehmen zu können, dass das in Anwendung gelangte β-Benzylhydroxylamin durch etwas Dibenzylhydroxylamin verunreinigt war, mit dem ich es im vorstehenden Falle zu thun hatte. Ein festes Kondensationsprodukt zu erhalten, gelang unter den angeführten Bedingungen nicht.

Versuch, Acetophenon mit β-Phenylhydroxylamin zu kondensieren.

2,7 gr Acetophenon wurden mit 2,4 gr β-Phenylhydroxylamin 35 Minuten lang in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther das ausgeschiedene Öl aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet und verdunstet: Öliger Rückstand, aus dem sich bei längerem Stehen ein fester Körper in Gestalt von seidenglänzenden Nädelchen ausschied, der durch seine Schmelzpunktbestimmung und Zusammenschmelzen mit reinem β-Phenylhydroxylamin mit letzterem indentificiert wurde. In beiden Fällen liegt der Schmelzpunkt bei 81,5°. Die Kondensation war also nicht erfolgt.

Versuch der Kondensation von Acetophenon mit β-Benzylhydroxylamin.

2 gr salzs. β-Benzylhydroxylamin wurden mit 1,3 gr Acetophenon unter Zusatz von $NaHCO_3$ in sehr koncentrierter alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, abgedampft. Es hinterblieb ein Öl, das mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkalischer Lösung behandelt wurde. Das Filtrat wurde der Einwirkung von CO_2 ausgesetzt, welche das bei 59° schmelzende Oxim des Acetophenons fast quantitativ ausfällte. Die Kondensation hatte also unter den angeführten Bedingungen nicht stattgefunden.

Zum Schluss seien die Ergebnisse vorliegender Arbeit kurz zusammengefasst:

Cl vermag als Substituent in Orthostellung die Kondensation mit Phenylhydroxylamin zu verhindern, nicht aber in Meta- und Parastellung.

Die Hydroxylgruppe und die Nitrogruppe verhindern weder mit Phenyl- noch mit Benzylhydroxylamin die Kondensation, mögen sie in Ortho-, Meta- oder Parastellung stehen.

Die Methylgruppe und die Isopropylgruppe verhindern in Orthostellung nicht die Kondensation.

Phenylhydroxylamin konnte mit Methylsalicylaldehyd nicht kondensiert werden.

Rückt man aber den Benzolkern im Phenylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot NHOH$ durch Dazwischenschieben einer CH_2-Gruppe von dem in Reaktion tretenden N-Atom weg, wendet man also Benzylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NHOH$ an, so geht die Kondensation vor sich.

Oder aber, trennt man umgekehrt die Aldehydgruppe von dem benachbarten Substituenten, in diesem Falle von der Gruppe $\cdot OCH_3 \cdot$, durch Dazwischenschieben von $— CH = CH —$ in diesem Falle, d. h. wandte man den Methylcumaraldehyd an, $C_6H_4OCH_3 \cdot CH = CH \cdot CHO$, so verschwanden die verhindernden Einflüsse ebenfalls, die Kondensation erfolgte mit Phenyl- und mit Benzylhydroxylamin.

Aceton und Acetophenon konnten unter den bei diesen Versuchen beobachteten Bedingungen weder mit β-Phenylhydroxylamin noch mit β-Benzylhydroxylamin kondensiert werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. E. Beckmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die gütige Anregung zu der Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Guntrum, wurde zu Osthofen in Rheinhessen am 12. Mai 1872 geboren als der Sohn des Essigfabrikanten Heinrich Guntrum und seiner Gemahlin Anna, geb. Madler. 1875 siedelten meine Eltern nach Worms über, woselbst ich von Ostern 1878 an zuerst die Vorschule und dann das Gymnasium besuchte, welch letzteres ich Ostern 1891 mit dem Maturitätszeugnis verliess. Ich bezog nun die Universität Giessen, wo ich in meinem 1. Semester als stud. med. inscribiert war, während ich mich im 2. der Chemie als stud rer. nat. zuwandte und im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Naumann arbeitete. S.S. 1893 bezog ich die Universität Erlangen und arbeitete im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Beckmann, woselbst auch vorstehende Dissertation angefertigt wurde.